

Détergents **biodégradables** obtenus à partir de **corps gras animaux** *

(Mémoire scientifique)

T.C. CORDON, J.K. WEIL, A.J. STIRTON
& A.N. WRIGLEY

Eastern Utilization Research and Development
Division - Agriculture Research Service, U.S. Dept.
of Agriculture

PHILADELPHIE, Pennsylvania 19118 - U.S.A.

RFCG-70-06

RESUME**

Ce rapport décrit un certain nombre de détergents biodégradables obtenus à partir de corps gras et spécialement les alcools sulfatés de suif, sulfates d'éther-alcools et esters α -sulfonés.

Les méthodes de mesure de leur biodégradation sont également décrites: test dit « river-water die away »; biodégradation aérobie sur boue activée; biodégradation dans des digesteurs anaérobies; biodégradation sur terre (test au lysimètre), métabolisme de détergents anioniques par des microorganismes d'effluents sous conditions aérobies.

INTRODUCTION

Les graisses animales, sous-produits de l'industrie de la viande, sont disponibles en grande quantité et constituent une matière première à bas prix pour la préparation de détergents synthétiques et autres agents de surface. Leurs acides gras, acides oléique, palmitique et stéarique sont des substances hydrophobes pouvant être facilement biodégradables

en raison de leur structure linéaire. Des groupes hydrophyles peuvent être introduits sur la double liaison de l'acide oléique, sur le groupe carboxylique terminal ou sur le carbone en α des acides saturés. La double liaison de la chaîne grasse améliore, lorsqu'elle reste intacte, la solubilité des produits. Cependant, quelques dérivés tensio-actifs des acides saturés n'ont pas une solubilité satisfaisante en raison de la longueur de leur chaîne hydrophobe.

On sait que les alcools, acides et hydrocarbures à chaîne droite sont complètement biodégradés par

* La traduction de cet article a été effectuée au Service de Documentation de l'ITERG.

** Summary p. 111, Zusammenfassung s. 112, Resumen p. 112.

les microorganismes des boues d'eaux usées ou de rivières. La pollution par les détergents, bien que n'étant pas la plus dangereuse, peut être considérée comme une des plus manifestes en raison de la grande quantité de mousse produite. Pour diverses raisons d'ordre esthétique et autres, de gros efforts ont été faits pour y remédier. Des produits à chaîne droite d'origine naturelle lorsqu'ils sont convenablement substitués, sont des matières premières intéressantes pour la préparation des détergents biodégradables.

Lorsqu'on compare la détergence de différentes séries homologues, il est couramment constaté que la détergence maximale en eau chaude s'obtient avec des chaînes aliphatiques à 16 à 18 atomes de carbone, mais les agents de surface ayant de telles longueurs de chaînes montrent souvent une solubilité faible dans l'eau froide. Les recherches effectuées dans notre laboratoire ont eu pour but la mise au point de modifications chimiques qui augmentent la solubilité de ces produits sans en réduire la détergence et biodégradabilité. Les essais ont porté sur le mélange avec des détergents plus solubles, l'introduction d'un second groupe hydrophile, le maintien de l'insaturation naturelle et, enfin, l'introduction de chaînes latérales pour diminuer le point de KRAFFT.

Cette mise au point concerne les détergents biodégradables obtenus à partir des graisses animales actuellement employés et quelques autres qui présentent un grand intérêt potentiel pour une production commerciale dans un proche futur. Elle décrit, plus spécifiquement, les alcools sulfatés de suif, les éthers-alcools sulfatés oxyéthylénés, et les sels d'alcoyle-esters d'acides gras α -sulfonés. Nous décrivons, ci-après, la synthèse de ces produits, leurs propriétés détergentes et superficielles et leur comportement au cours de la biodégradation.

SYNTHESES

Acides et esters α -sulfonés. La préparation au laboratoire des acides α -sulfonés (1) peut être effectuée en mélangeant goutte à goutte du SO_3 liquide, sous agitation, à une solution d'acide gras dans le tétrachlorure de carbone. Lorsque l'addition est terminée, on chauffe le tout sous agitation pendant une heure à 60° puis refroidit à -15° . Le produit solide obtenu est filtré, lavé avec du tétrachlorure de carbone ou de l'éther de pétrole et enfin séché sous vide pour obtenir l'acide α -sulfoné avec un rendement de 85 %. Bien que leur couleur ne soit pas très satisfaisante, la pureté des produits est généralement de 95 % et plus, et ceci est largement

suffisant pour la préparation des sels, esters ou amides sous forme de poudre cristallisée.

Les esters d'alcools à bas poids moléculaire sont préparés en chauffant les acides α -sulfonés avec un excès d'alcool pendant 4 h et plus ; puis, on refroidit et neutralise avec une solution aqueuse concentrée de soude. Après décoloration et cristallisation, les esters se présentent sous la forme d'une poudre blanche à haute pureté.

Les esters d'alcools à poids moléculaire élevé s'obtiennent en estérifiant les acides α -sulfonés avec la quantité stoechiométrique d'alcool en solution dans du benzène ou du toluène à la température du reflux. L'eau éliminée on neutralise comme ci-dessus.

La réaction peut s'écrire comme indiqué dans le schéma 1.

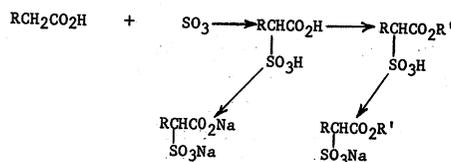


Schéma 1

La sulfonation directe est une autre méthode possible d'obtention des esters (2). Un certain nombre d'entreprises ont décrit des méthodes industrielles de préparation de ces corps et de leurs dérivés ainsi que leurs propriétés (3, 4, 5, 6).

Alcools sulfatés. Les sulfates d'alcools saturés dérivés du suif sont préparés par hydrogénolyse catalytique sous haute pression suivie de sulfatation. Un procédé continu a également été proposé (7). La préparation du plus soluble de ces corps, l'oléylsulfate de sodium fait intervenir soit la réduction par le sodium soit l'hydrogénolyse sélective suivie d'un procédé spécial de sulfatation (8) pour éviter toute réaction sur la double liaison.

Ether-alcools sulfatés. Au laboratoire, les alcools gras sont éthoxylés avec des époxydes à bas poids moléculaire, la réaction étant catalysée par 0,5 % de potasse à 160° (9). L'oxyde d'éthylène est ajouté, sous forme gazeuse, à la pression atmosphérique. L'oxyde de propylène et l'oxyde de 1,2-butylène peuvent être ajoutés sous forme liquide avec un système de reflux efficace pour arriver sous forme d'époxyde vaporisé, en réaction. L'augmentation de poids du corps formé est une méthode commode pour évaluer le nombre de groupes oxyalcoylés introduits. Les éther-alcools individuels sont séparés par distillation puis sulfatés, ou encore le mélange,

de ces alcools peut être directement sulfaté pour donner un produit ayant des propriétés identiques ou voisines.

Les éther-alcools sont sulfatés en solution chloroformique en ajoutant de l'acide chlorosulfonique à 10° ; on continue d'agiter pendant 1 h à la température ambiante. Le mélange est alors dilué avec de l'éthanol, neutralisé avec une solution aqueuse de soude et, enfin, cristallisé. La réaction peut s'écrire comme indiqué dans le schéma 2.

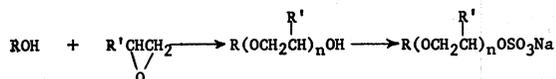


Schéma 2

POUVOIR DETERGENT ET AUTRES PROPRIETES SUPERFICIELLES.

Il a déjà été montré que les alcools sulfatés de suif, l'hexadecylsulfate de sodium et l'octadecylsulfate de sodium ont des propriétés détergentes excellentes tandis que les alcools sulfatés à chaîne courte (C₁₂) dérivés de l'huile de coprah n'ont pas de bonnes propriétés détergentes. Pour améliorer la solubilité des alcools sulfatés de suif, peu solubles, on peut par exemple réaliser leur oxyalcoylation avant la sulfatation. Nous avons trouvé qu'une légère oxyalcoylation peut produire l'augmentation de la solubilité désirée sans diminution de la détergence et montré également que l'oxypropylation et l'oxybutylation sont plus efficaces que l'oxyéthylation (9). Les éther-alcools sulfatés se sont révélés également de bons dispersants du savon de calcium ; on peut de ce fait les utiliser en mélange avec le savon ordinaire.

Les sels de sodium des acides α-sulfopalmitique et α-sulfostéarique ont aussi de bonnes propriétés détergentes en eau chaude mais ont une solubilité dans l'eau à la température ordinaire, plutôt faible. Mais cette solubilité limitée peut être une qualité avantageuse pour la préparation des détergents en barre (10). La solubilité de ces sels peut, d'ailleurs, être améliorée en estérifiant leur groupe carboxylique par des alcools à bas poids moléculaire.

En faisant varier les proportions d'acides et d'alcools dans les esters α-sulfonés il est également possible d'obtenir des agents de surface ayant des propriétés diversifiées et étendues. Par exemple, le sel de sodium de l'α-sulfopalmitate de méthyle [CH₃(CH₂)₁₃CH(SO₃Na)CO₂CH₃] est un bon détergent et un bon dispersant du savon de calcium alors que le sel de sodium de l'α-sulfopélargonate d'octyle [CH₃(CH₂)₆CH(SO₃Na)CO₂C₈H₁₇] est un moins bon détergent mais un très bon agent mouillant (11).

BIODEGRADABILITE.

On sait qu'après emploi, les produits détergents se retrouvent dans les bassins d'épuration, dans les cours d'eau et sont, par conséquent, soumis à biodégradation sous des conditions variant avec la teneur en oxygène, la température et la concentration en matières actives. Nous avons entrepris de simuler certaines des conditions que l'on trouve dans la nature et de soumettre les détergents à l'action dégradative de la microflore naturelle. Nous avons aussi suivi cette biodégradation des détergents sous des conditions contrôlées.

I - Biodégradation dans l'eau des rivières (12). Le test dit « River-Water Die Away » (13, 14) a été employé pour mesurer la biodégradabilité de trente-trois détergents anioniques et six détergents non-ioniques. Les solutions de détergents contenant 100 ppm de matières actives sont préparées en eau distillée puis diluées à 5 ppm avec de l'eau de rivière. Sauf dans quelques cas particuliers, pratiqués pour comparaison, l'eau de rivière employée dans tous nos tests provenait de la rivière Schuylkill de Fairmount Park, Philadelphie. Les solutions contenant 5 ppm de détergents sont maintenues à l'obscurité à 20° et des parties aliquotes sont prélevées régulièrement pour analyse.

■ Analyse des détergents anioniques. La méthode de DEGENS au bleu de méthylène (15) a été employée pour analyser les détergents anioniques. Dans cette méthode la concentration des sels, solubles dans le chloroforme qui se forment par réaction entre le bleu de méthylène et le détergent est mesurée au spectrophotomètre à 650 nm. Toute diminution de la couleur du complexe formé correspond à une perte en matière active.

■ Analyse des détergents non-ioniques. Aucune méthode chimique n'étant disponible pour le dosage de ces détergents, leur disparition est suivie par des mesures de tension superficielle. Des courbes de tension superficielle-concentration sont tracées pour chaque non-ionique et la mesure des tensions superficielles en fonction du temps de l'essai est transformée en concentration au moyen de ces courbes.

■ Dégradation des détergents anioniques. La figure 1 indique les produits utilisés : le « très doux » ou très aisément biodégradable alcoylsulfate de sodium, un alcanesulfonate de sodium « doux », un dérivé d'acides gras, doux également, et un alcoylbenzènesulfonate (ABS) « dur », très résistant à la biodégradation.

A des concentrations inférieures à 1 ppm, les courbes de dégradation montrent parfois un comportement anormal dû probablement à des difficultés

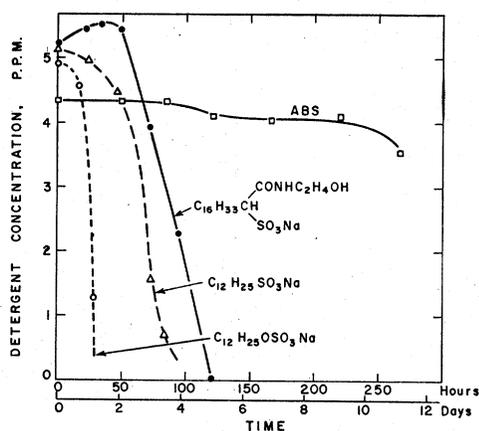


Figure 1

Biodégradation d'agents de surface anioniques dans l'eau de la rivière Schuylkill

d'ordre analytique à ces très faibles concentrations. Des comparaisons plus valables peuvent être obtenues en prenant en considération le temps nécessaire pour avoir 80 % de dégradation. Le tableau I fournit le temps nécessaire pour la disparition de 80 % de chacune des matières actives. Les temps relatifs par rapport au dodécane sulfate de Na sont ceux indiqués dans la dernière colonne du tableau.

Les résultats donnés dans le Tableau I montrent que l'on peut répartir les agents de surface en quatre groupes :

- 1° - Les très doux,
- 2° - les doux,
- 3° - les moyennement durs, et
- 4° - les durs.

Bien que les trois premiers puissent être considérés comme doux par la plupart des spécialistes dans ce domaine, des distinctions plus fines ont été prises en considération en vue d'établir la liaison entre structure et biodégradabilité. Il est également possible que ces différences soient importantes lorsque la décomposition a lieu dans des conditions anaérobies.

Le groupe des produits très doux (0 à 3 jours) comprend les alcoylsulfates simples, les esters et amides où les parties hydrophobes et hydrophiles peuvent être facilement séparées par hydrolyse avec une destruction rapide de l'activité superficielle.

A quelques exceptions dues à des structures chimiques peu courantes, tous les alcoylsulfonates, les acides gras α -sulfonés, leurs sels, esters et amides appartiennent au groupe « doux » (3 à 7 jours).

Le groupe des produits moyennement durs (1 - 2 semaines) comprend un certain nombre de dérivés

TABLEAU I

Biodégradation de détergents anioniques dans l'eau de la rivière Schuylkill à 20°

DERIVE	Temps en heures : pour 80 % de dégradation :	Degré de biodégradation	
		Classe	en % par rapport à C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na
SULFATES			
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	32, 42, 42	I	38, 39
C ₁₆ H ₃₃ (OC ₂ H ₅) ₃ OSO ₃ Na	45, 52	I	55, 47
C ₈ H ₁₇ CHClCHCl(CH ₂) ₆ CH ₂ OSO ₃ Na	82	II	110
ESTERS AND AMIDES			
C ₁₂ H ₂₅ O ₂ CCH ₂ SO ₃ Na ^{a/}	40	I	54
C ₁₅ H ₃₁ CO ₂ C ₂ H ₅ SO ₃ Na ^{a/}	19	I	28
C ₁₇ H ₃₃ CON(CH ₃)C ₂ H ₅ SO ₃ Na ^{a/}	62	I	91
C ₁₄ H ₂₉ NHCO(CH ₂) _{3,5} (CHOSO ₃ Na) ^{a/} .5CH ₂ OSO ₃ Na ^{b/}	92	II	110
ALKANESULFONATES			
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	82, 116, 87, 88,	II	100
C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ Na	68, 98, 111, 98,	II	89
C ₁₇ H ₃₅ SO ₃ Na	103	II	100
C ₁₇ H ₃₅ SO ₃ Na	117	II	100
α -SULFO FATTY ACIDS AND SALTS			
C ₁₄ H ₂₉ CH(SO ₃ H)CO ₂ H	125	II	128
C ₁₄ H ₂₉ CH(SO ₃ NH ₄)CO ₂ H	126	II	130
C ₁₄ H ₂₉ CH(SO ₃ NH(C ₂ H ₅ OH)) ₃ CO ₂ H	126	II	135
C ₁₄ H ₂₉ CH(SO ₃ Na)CO ₂ Na	90, 128	II	82, 130
C ₁₆ H ₃₃ CH(SO ₃ H)CO ₂ H	180	III	220
C ₁₆ H ₃₃ CH(SO ₃ NH(C ₂ H ₅ OH)) ₃ CO ₂ H	91, 115	II	83, 155
CH ₃ (CH ₂) ₄ CHPh(CH ₂) ₂ CH(SO ₃ Na)CO ₂ Na	335	III	300
C ₈ H ₁₇ CHClCHCl(CH ₂) ₆ CH(SO ₃ Na)CO ₂ Na	186	III	250
C ₈ H ₁₇ CHOHCHOH(CH ₂) ₆ CH(SO ₃ Na)CO ₂ Na	89	II	81
C ₈ H ₁₇ CHOHCHOH(CH ₂) ₆ CH(SO ₃ Na)CO ₂ Na	84	II	76
ESTERS OF α -SULFO FATTY ACIDS			
C ₇ H ₁₅ CH(SO ₃ Na)CO ₂ C ₆ H ₁₃	245, 233	III	265
C ₁₄ H ₂₉ CH(SO ₃ Na)CO ₂ CH ₃	103	II	1
C ₁₄ H ₂₉ CH(SO ₃ Na)CO ₂ CH(CH ₃) ₂	120	II	1
C ₁₄ H ₂₉ CH(SO ₃ Na)CO ₂ C ₄ H ₉	164, 167	II	190
C ₁₆ H ₃₃ CH(SO ₃ Na)CO ₂ CH ₃	93	II	80
C ₁₆ H ₃₃ CH(SO ₃ Na)CO ₂ CH(CH ₃) ₂	120, 115	II	103, 132
C ₁₆ H ₃₃ CH(SO ₃ Na)CO ₂ C ₂ H ₅ SO ₃ Na	130, 116	II	112, 133
C ₈ H ₁₇ O ₂ CCH ₂ CH(SO ₃ Na)CO ₂ C ₆ H ₁₇ ^{a/}	113	II	103
α -SULFO SULFATE AND α -SULFO ALKYLE			
C ₁₆ H ₃₃ CH(SO ₃ Na)CH ₂ OSO ₃ Na	92	II	13 ^F
C ₁₆ H ₃₃ CH(SO ₃ Na)CONHC ₂ H ₅ OH	111, 116	II	135, 105
ABS			
RC ₆ H ₄ SO ₃ Na ^{a/}	> 700	IV	> 800

^a Produits commerciaux

^b Sesquisulfate de N-tétradécyl-D-gluconamide (16)

à structure peu courante. Ceci peut probablement interférer avec l'activité bactériologique en raison de propriétés mouillantes exceptionnelles ou de substitution phényle ou chlorée dans la chaîne alcoyle. Les courbes pour les sels disodiques de l'acide α -sulfophénylstéarique et les sels disodiques de l'acide-dichloro- α -sulfostéarique mettent en évidence ce phénomène. D'autre part, le sel disodique de l'acide dihydroxy- α -sulfostéarique est dégradé plus rapidement que les acides α -sulfonés non substitués.

Les produits classés « durs » (plus de 2 semaines pour leur biodégradation) sont représentés par les dérivés polypropyliques du type alcoylbenzènesulfonate (ABS) montrés dans la figure 1. Ce dernier accuse seulement 55 à 70 % de dégradation au bout d'un mois.

■ **Dégradation des détergents non-ioniques.** La figure 2 montre les courbes de biodégradation pour

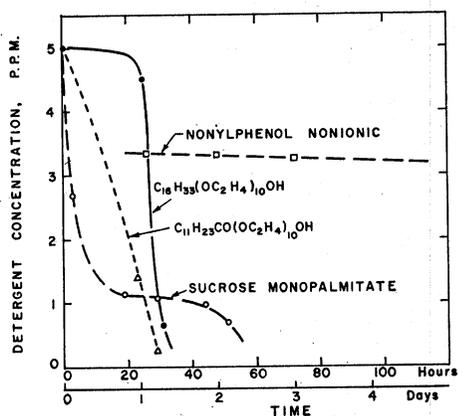


Figure 2

Biodégradation d'agents de surface non-ioniques

quatre non-ioniques de structures différentes. Les concentrations ont été déterminées par la méthode de tension superficielle. Le monopalmitate de saccharose montre une dégradation initiale très rapide suivie par une dégradation plus lente dans le stade final ce qui peut indiquer que certains produits intermédiaires ont encore des propriétés superficielles. La dégradation de non-ioniques du type ester est immédiate et rapide. Celle des non-ioniques du type éther passe d'abord par une période d'induction ou d'acclimatation puis s'accélère rapidement. De ce point de vue les courbes pour de l'hexadecanol polyéthoxylé avec 10 ou 20 molécules d'oxyde d'éthylène sont identiques. Quant au non-ionique de nonylphénol il montre une dégradation très faible au cours du même temps. La baisse initiale apparente de concentration peut être due à des modifications des propriétés superficielles.

II - **Biodégradation sur boue activée.** Dans une autre série d'essais (17), les dérivés à base de suif ont été soumis à des conditions identiques à celles que l'on rencontre dans les bassins d'épuration avec boue activée. La figure 3 montre l'appareillage utilisé tel que l'a conçu LUDZACK (18).

La boue est déposée dans un aérateur qui reçoit, en continu, une suspension diluée de truite pulvérisée contenant le détergent à étudier. L'aération se poursuit pendant tout l'essai et les effluents sont analysés chaque jour pour y doser les détergents non dégradés.

Dans la figure 4 sont comparés les résultats obtenus avec deux détergents à base de corps gras et un LAS (alcoylbenzène sulfonate linéaire).

On remarque que les deux produits à base de suif sont complètement dégradés alors que le LAS reste non dégradé de 25 à 60 %.

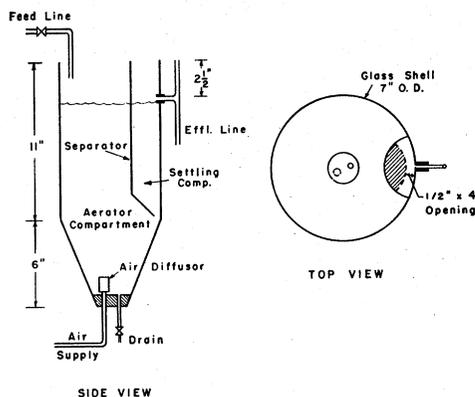


Figure 3

Appareillage modèle pour la boue activée

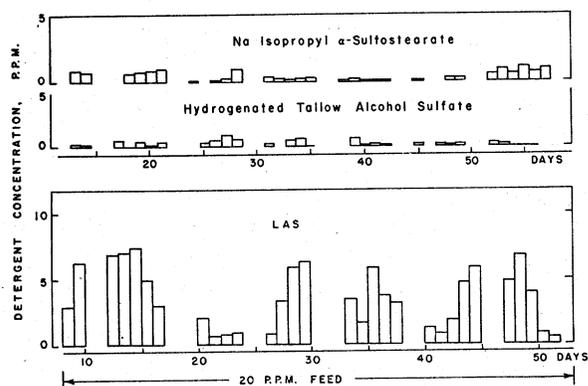


Figure 4

Dégradation de détergents à base de corps gras et de LAS sur boue activée

Le tableau II résume la biodégradation de divers détergents sur boue activée, d'une part, et dans l'eau de rivière, d'autre part.

On voit la bien meilleure biodégradation des détergents à base de corps gras par rapport à celle du plus doux des alcoylbenzènesulfonates. Le sel de sodium de l'acide hexyl α -sulfopélargonique se révèle parfois difficile à dégrader, ceci d'une part parce qu'il est un produit mouillant très fort, d'autre part, en raison de la présence dans sa chaîne d'un groupe hydrophile qui en fait un dérivé ramifié.

III - **Biodégradation dans des digesteurs anaérobies** (19). Dans les installations d'épuration comprenant un second traitement, les solides qui n'ont pas été transformés en gaz carbonique ou autres gaz et eau dans la section à boue activée sont placés dans des digesteurs sous conditions anaérobies pour nouveau traitement. De ce fait, les détergents qui ont été adsorbés sur des particules solides vont être

TABLEAU II

Résumé de la dégradation de détergents sur boue activée et dans de l'eau de rivière

Détergent	Boue activée			Eau de rivière
	Teneurs moyennes (en ppm)	Teneurs maximales (ppm)	% du temps au-dessus de 1 ppm	Temps pour une dégradation de 80 % en heures
Sodium Oleyl Sulfate	0.03	0.3	0	26
Hydrogenated Tallow Alcohol Sulfated, HTAS	0.4	1.3	3	56
Sodium Methyl α -Sulfostearate	0.3	1.8	10	93
Sodium Isopropyl α -Sulfostearate	0.5	1.4	6	117
Disodium 2-Sulfoethyl α -Sulfostearate	0.7	5.1	17	123
Sodium Hexyl α -Sulfopelargonate	5.7	19.8	77	265
Linear Alkylbenzenesulfonate, LAS	7.3	12.2	100	88
Branched Alkylbenzenesulfonate, ABS	11.0	17.0	100	> 700

entraînés dans les digesteurs et vont s'accumuler s'ils ne sont pas décomposés. Nous nous sommes inspirés dans ces nouveaux essais des travaux de JOHNSON et BLOODGOOD (20) et HERNANDEZ et BLOODGOOD (21). La boue provenant de digesteurs anaérobies d'une station d'épuration est mise à incuber à 35° dans des bouteilles fermées. On y place une quantité de boue équivalant à 2 g de substance par jour. Une quantité égale de boue est prélevée pour analyse avant que de nouvelles matières soient ajoutées.

Mode opératoire. La réaction est suivie par la quantité de gaz formée constitué essentiellement de méthane et de gaz carbonique. La figure 5 montre l'appareillage employé.

La quantité de gaz formée est mesurée chaque jour. Les solides volatils et les acides volatils sont dosés deux fois par semaine selon la méthode employée pour l'analyse des eaux usées (22). La concentration en détergent est déterminée après extraction de ce dernier de l'échantillon de boue avec de l'alcool éthylique à 95 % par la méthode au bleu de méthylène.

Le tableau III donne les résultats pour trois expériences différentes.

La relative constance de la quantité de gaz formée dans le cas des échantillons témoins confirme la valeur de cette méthode. Les volumes de gaz produits dans les essais avec ABS et LAS sont significativement plus faibles que ceux des produits té-

AEROBIC DIGESTER AND GAS COLLECTING CYLINDER

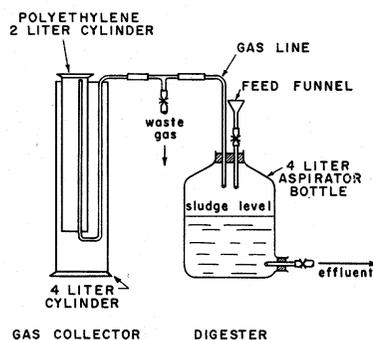


Figure 5

Appareillage expérimental employé pour la boue en conditions anaérobies

TABLEAU III

Production de gaz dans des digesteurs anaérobies pendant 31 jours

Essai Numéro	Digesteurs	Volume de gaz produit	
		Total ml	Moyennes journalières ml
1	Produit de contrôle	32,580	1053
	LAS-I (commercial)	14,980	----
	Isopropyl α -Sulfostéarate de Sodium	33,930	1093
2	Produit de contrôle	32,060	1034
	ABS	14,830	----
	Méthyl α -Sulfostéarate de Sodium HTAS	31,550	1018
3	Produit de contrôle	32,340	1043
	LAS-II (préparation de laboratoire)	19,360	----
	9,10-Dichlorooctadecyl-Sulfate de Sodium	32,020	1033

moins. Pour les produits en cours d'étude, sels de sodium des acides isopropyl- α -sulfostéarique, et méthyl- α -sulfostéarique et pour le 9, 10-dichloro-octadecylsulfate de sodium, les quantités de gaz formées sont identiques à celles des produits témoins. Avec les sulfates d'alcool de suif hydrogéné (HTAS dans le tableau) la quantité de gaz est significativement plus élevée.

Lorsque la formation de gaz est inhibée il y a une augmentation graduelle des acides volatils, des solides volatils et de l'acidité ; ceci confirme l'interruption de la digestion. Comme on peut le voir dans le tableau IV, donnant les résultats d'analyses effectuées selon la méthode au bleu de méthylène, les sulfates d'alcool de suif (HTAS) sont complètement dégradés. Pour tous les autres produits il y a accumulation de la matière active. Cependant ni l'isopro-

pyl α -sulfostéarate de sodium ni le méthyl α -sulfostéarate de sodium n'interfèrent avec le procédé de digestion normale.

TABLEAU IV

Concentration de détergent en milligramme par litre (ppm) pour chaque digesteur après trente additions de détergent

Digesteur	Ajouté	Trouvé	Valeur corrigée
Produit de contrôle	---	229 ^a	0
LAS I	563	842	613
Isopropyl- α -Sulfostéarate de Na	563	815	586
Produit de contrôle	---	265 ^a	0
ABS	563	852	587
Méthyl α -Sulfostéarate de Na	563	804	539
HTAS	563	265	0
Produit de contrôle	---	280 ^a	0
LAS II	575	853	573
9,10-Dichlorooctadecyl Sulfate de Na	575	301	21

^a calculé en ABS.

La figure 6 montre l'évolution de la teneur en détergent en fonction du temps pour l'ABS et le HTAS. Pour le premier les concentrations suivent bien la courbe pour les quantités journalièrement ajoutées tandis que pour le second les concentrations sont alignées sur une droite correspondant à la concentration zéro.

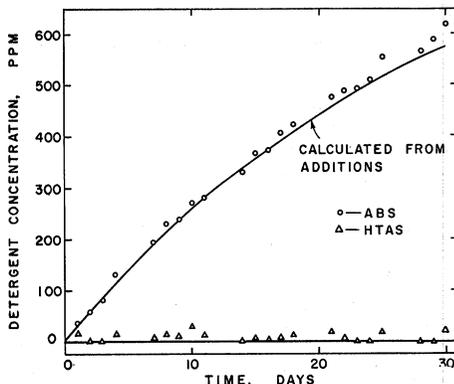


Figure 6

Analyse de détergents sur boue anaérobie

IV - Biodégradation sur terre (19). La figure 7 montre l'évolution de la teneur en matière active (MBAS) des effluents de solutions qui contenaient 20 ppm de détergents après leur passage au travers d'un échantillon de terre locale (terre grasse Calfon) dans les conditions de ce test.

Dans ces conditions 35 % des ABS sont dégradés au bout de vingt-et-un jours ; 83 % des LAS au

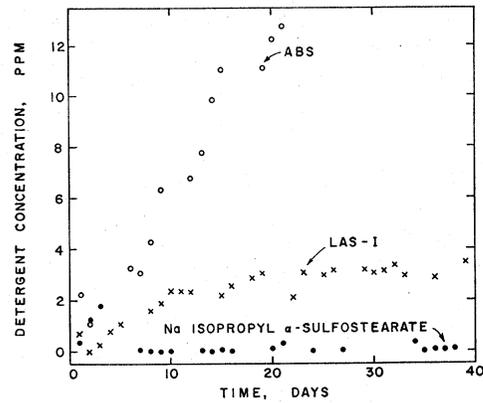


Figure 7

Analyse des détergents d'effluents au lysimètre

bout de trente-neuf jours ; en trente-huit jours le sel de sodium de l'acide isopropyl α -sulfostéarique est totalement et continuellement dégradé avec une teneur qui reste de l'ordre de 0,5 ppm. La désorption du sol avec du méthanol ou de l'acide chlorhydrique dilué montre qu'il s'agit là non pas d'une simple absorption mais d'une véritable dégradation. En effet, seulement de très faibles quantités de détergent sont ainsi récupérées.

V. - Métabolisation par des microorganismes d'eaux résiduelles (23).

La présence de détergents anioniques dans les eaux usées est, on l'a vu, dosée par la réaction au bleu de méthylène. Le principe de cette méthode est la formation d'un sel coloré, soluble dans le chloroforme, du détergent avec le réactif. Ce sel n'est pas toujours totalement soluble dans le chloroforme lorsque la chaîne hydrocarbonée est raccourcie à environ 6 à 8 atomes de carbone. Cette méthode peut donc montrer la diminution de la concentration en détergents et aussi être utilisée lorsqu'une partie de la matière active de départ est présente sous forme de molécules plus petites.

En vue d'obtenir des informations plus complètes sur le mécanisme de la biodégradation des détergents, le test connu sous le nom de ESSO Research Biodegradation Test a été modifié en vue de déterminer l'aptitude des microorganismes à utiliser les détergents à base de corps gras comme seule source de carbone et d'énergie. La biodégradation du détergent est alors mesurée par la diminution de la demande en oxygène chimique (DOC) que l'on observe lorsque le détergent est métabolisé. Des solu-

tions contenant 40 mg par litre de détergent, des sels minéraux nutritifs convenables et une inoculation de boue d'épuration sont soumises à une agitation continue en vue de créer une agitation et une aération convenables du milieu. Des échantillons prélevés tous les jours sont analysés afin de déterminer le COD par une variante de la semimicro méthode standard de l'American Public Health Association (22), tandis que la matière active formant le complexe avec le bleu de méthylène (MBAS) est dosé par la méthode de DEGENS (15). Les résultats obtenus avec les sulfates d'alcools de suif sont indiqués dans la figure 8.

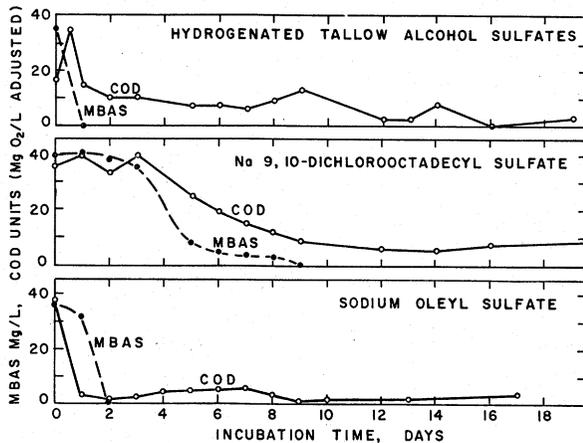


Figure 8

Métabolisme de sulfates d'alcools de suif mesuré par la diminution du COD (ou DOC) et MBAS

L'oléylsulfate de sodium et les sulfates d'alcool de suif hydrogéné sont rapidement et facilement dégradés, mais la présence de deux atomes de chlore rend le 9, 10-dichlorooctadecyl sulfate de sodium plus résistant à l'attaque et complètement métabolisé. La figure 9 montre les résultats pour quatre éther-alcools sulfatés : hexadecyloxypropylsulfate de sodium, $C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_2)OSO_3Na$; le sulfate d'hexadecanol polyoxypropylé, $C_{16}H_{33}[OCH_2CH(CH_2)]_2OSO_3Na$; l'octadecyloxyéthylsulfate de sodium, $C_{18}H_{37}OCH_2CH_2OSO_3Na$ et le 1-éthyl-2-hexadecyloxyéthylsulfate de sodium, $C_{16}H_{33}OCH_2CH(C_2H_5)OSO_3Na$.

Les produits ethoxylés sont ceux qui sont le plus complètement métabolisés. Près de 40 % du sulfate d'hexadecanol polyoxypropylé restent non transformés, quantité attendue si seule la portion hexadecyle était dégradée. Il y a relation entre la teneur en oxyalkyle et les produits résiduels résistants résultant de la biodégradation des éther-alcools sulfatés.

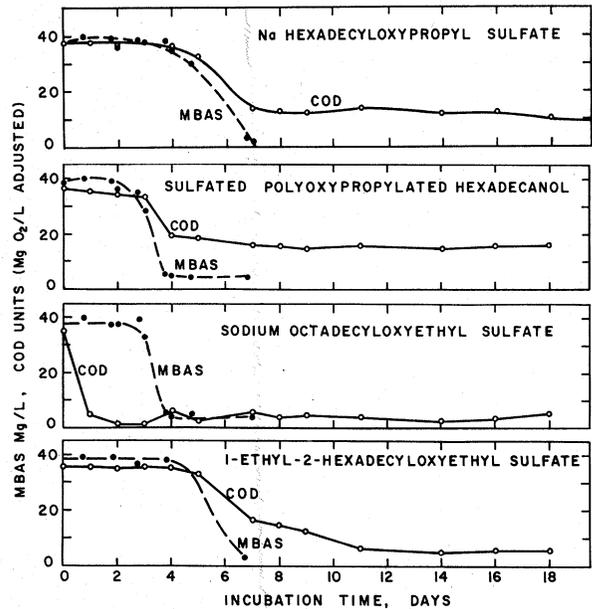


Figure 9

Métabolisme d'éther alcools sulfatés mesuré par la diminution du COD (ou DOC) et MBAS

Les résultats obtenus avec les esters α -sulfo sont montrés dans la figure 10.

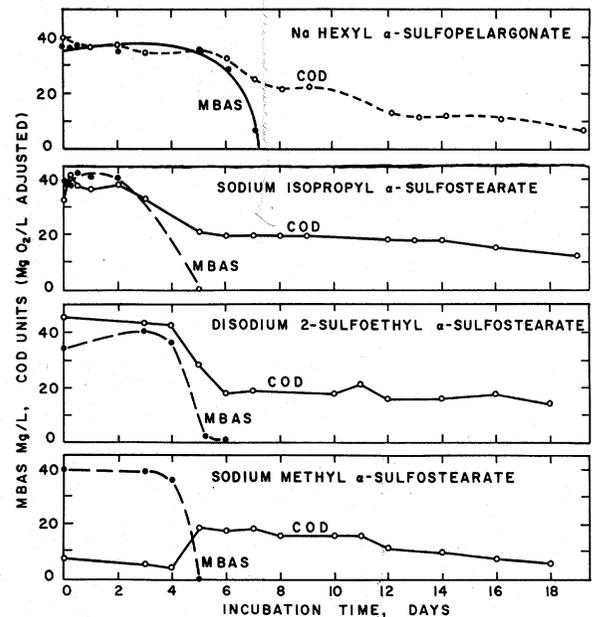


Figure 10

Métabolisme d'esters d'acide α -sulfoné mesuré par la diminution du COD (ou DOC) et MBAS

Les faibles valeurs de la DOC pour le sel de sodium de l'acide méthyl α -sulfostéarique pendant les quatre premiers jours sont dues à la solubilité limitée. Les valeurs du MBAS (substances actives donnant le complexe avec le bleu de méthylène) montrent une disparition des propriétés tensio-actives en cinq à sept jours. Les DOC, cependant, montrent une certaine persistance d'une faible quantité de matière active qui reste encore plus d'une semaine plus tard. Des études en cours semblent indiquer que ceci peut être dû à un sel de sodium, non toxique, de l'acide α -sulfosuccinique ou à un produit voisin (24).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Stirton A.J., *J. amer. Oil Chemists' Soc.* 39, 490 (1962).
- (2) Smith, F.D., and A.J. Stirton, *J. amer. Oil Chemists' Soc.* 44, 405 (1967).
- (3) Wulff C., W. Stein, O. Koch and H. Weiss, US 3.159.657 (1964) (to Henkel & Cie).
- (4) Gordon N.D. and E.N. Schubert, US 3.162.657 (1964) (to Armour & Co).
- (5) Kalberg J.N., US 3.223.645 (1965) (to Proctor & Gamble Co).
- (6) Knaggs E.A. and E. Fisher, US 3.433.746 (1969) (to Stephan Chemical Co).
- (7) Anonymous, *Chem. Eng. News* 34, 5452 (1956).
- (8) Weil J.K., A.J. Stirton and R.G. Bistline, Jr., *J. amer. Oil Chemists' Soc.* 31, 444 (1954).
- (9) Weil J.K., A.J. Stirton and M.V. Nuñez-Ponzoa, *J. amer. Oil Chemists' Soc.* 43, 603 (1966).
- (10) Weil J.K., A.J. Stirton, E.W. Maurer, W.C. Ault, W.E. Palm, *J. amer. Oil Chemists' Soc.* 35, 461 (1958).
- (11) Stirton A.J., R.G. Bistline Jr., J.K. Weil, W.C. Ault and E.W. Maurer, *J. amer. Oil Chemists' Soc.* 39, 128 (1962).
- (12) Weil J.K. and A.J. Stirton, *J. amer. Oil Chemists' Soc.* 41, 355 (1964).
- (13) Hammeron C., *J. appl. Chem.* 5, 517 (1955).
- (14) Sawyer C.N., R.H. Bogan and J.R. Simpson, *Ind. Eng. Chem.* 48, 236 (1956).
- (15) Degens P.N. Jr., H.C. Evens, J.D. Kommer and P.A. Winsor, *J. appl. Chem.* 3, 54 (1953).
- (16) Mehlretter C.L., M.S. Furry, R.L. Mellies and J.C. Rankin, *J. amer. Oil Chemists' Soc.* 29, 202 (1952).
- (17) Cordon, Theone C., Elmer W. Maurer, James K. Weil and A.J. Stirton, *Developments in Industrial Microbiology* 6, 3 (1964).
- (18) Ludzack F.J., *J. Water Pollution Control Federation* 32, 605 (1960).
- (19) Maurer E.W., T.C. Cordon, J.K. Weil, M.V. Nuñez-Ponzoa, W.C. Ault and A.J. Stirton, *J. amer. Oil Chemists' Soc.* 42, 189 (1965).
- (20) Johnson C.C. and D.E. Bloodgood. From « Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes ». J. McCabe and W.W. Eckenfelder, Jr. Vol. 2. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1958. P115.
- (21) Hernandez, J.W. and D.E. Bloodgood, *J. Water Pollution Control Feder.* 32, 1261 (1960).
- (22) American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 12th Ed. 1965.
- (23) Cordon, Theone C., Elmer W. Maurer, M.V. Nuñez-Ponzoa, and A.J. Stirton. *Applied Microbiol.* 16, 48 (1968).
- (24) Cordon T.C., E.W. Maurer and A.J. Stirton (in preparation).

MAISON FONDÉE EN 1820



STEARINERIE DUBOIS FILS

Société anonyme au capital de 1.880.000 F

Siège Social : SCOURY (Indre) - Tél. le 23 et 24 à SCOURY

Service commercial : 82, rue Saint-Lazare, PARIS 9^e Tél. : 874-46-90 +

ACIDES GRAS TECHNIQUES POUR L'INDUSTRIE

ACIDES STÉARIQUES TECHNIQUES A CRISTALLISATION DÉFINIE

MARQUES : **CYGNE** — INDICE D'IODE < 2 **NEIGE** — INDICE D'IODE < 0,1

OLÉINES BRUNE ET MONO OU BI-DISTILLÉES

ACIDES GRAS PURS EN C 18 - C 16 - C 14 - C 12

A 99,5 %, TENEUR CONTROLÉE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

GLYCÉRINE CHIMIQUEMENT PURE 30° B

QUALITÉ CODEX

R. C. Seine

54 A 101

Chèque Postal

PARIS 10.847-75

Revue Française des CORPS GRAS

R. C. Seine

54 A 101

Chèque Postal

PARIS 10.847-75

ORGANE OFFICIEL DE L'INSTITUT DES CORPS GRAS

ÉDITION - ADMINISTRATION - PUBLICITÉ : F. KROLIKOWSKI, 60, RUE DE RICHELIEU, PARIS 2^e - TÉL. 742.01-55

BON POUR UN ABONNEMENT DE UN AN

du au 195

A SERVIR A : NOM & PRÉNOM(*)

ADRESSE

Ci-joint règlement par chèque postal ou chèque bancaire

A le 197

Signature :

TARIF

1 an

FRANCE ... 100 F

ÉTRANGER. 140 F

(Index IRIS compris)

(*) En lettres capitales